Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel an Mais und Tabak

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Ernst Heiserich
aus Magdeburg

Tag der Promotion: 8. II 1935
Tag der mündl. Prüfung: 22. II 1934

143

Referenten: Prof. Dr. Kurt Noack
Prof. Dr. Ludwig Diels

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde“, 37. Band, Heft 1/2, 1935.

Druck von G. Reichardt, Groitzsch (Bez. Leipzig).

Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel an Mais und Tabak.

Von Ernst **Heiserich.**

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Berlin.

I. Einleitung.

Die folgenden Untersuchungen sollen einige Fragen des Schwefelstoffwechsels klären, der bisher nur wenig bearbeitet worden ist. Hierbei sollte vor allem ermittelt werden, ob sich das Verhältnis zwischen Sulfatschwefel und dem zum Eiweiß-Aufbau usw. verwendeten reduzierten Schwefel durch Unterschiede in der Stickstoffernährung, d. h. Ammoniumsalz- bzw. Nitraternährung, in dem Sinne verschieben läßt, daß daraus eine Verwertung der Atmungsenergie zur Sulfatreduktion abgeleitet werden kann. Denn nach Warburg (1) ist die Nitratreduktion mit dem Atmungsvorgang gekoppelt, so daß erwartet werden kann, daß bei einer gleichzeitigen Inanspruchnahme der Atmungsenergie für Sulfat- und Nitratreduktion eine im Vergleich zur Ammoniumsalzernährung ungünstigere Sulfatverwertung die Folge ist, da Salpetersäure leichter reduzierbar ist als Schwefelsäure. Denn es kann kein Zweifel sein, daß die funktionell wichtigste Form des Schwefelvorkommens nicht in der Sulfat-, sondern in der Sulfhydrilgruppe gegeben ist. Außerdem wurde der Schwefelstoffwechsel bei Schwefel- und Stickstoffmangel untersucht.

Während die Untersuchungen schon im Gange waren, erschien eine Arbeit von Nightingale (2), der, ohne den besonderen Gesichtspunkt der vorliegenden Arbeit zu verfolgen, bei mehreren Pflanzen vor allem die Wirkung von Schwefel- und Stickstoffmangel untersuchte. Auf seine Befunde soll später eingegangen werden. Hier sei nur bemerkt, daß Nightingale im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit, bei der außer dem Gesamtschwefel vier Schwefelfraktionen unmittelbar erfaßt wurden, nur zwei Fraktionen, nämlich Sulfatschwefel und wasserlöslichen Gesamtschwefel unmittelbar bestimmte und den Eiweißschwefel aus der Differenz zwischen Gesamtschwefel und löslichem Schwefel berechnete.

II. Material und Methoden.

1. Die Pflanze und ihre Kulturen.

Als Versuchspflanzen wurden Nicotiana tabacum var. rustica und Zea Mays (King) gewählt, also eine dicotyle und eine monocotyle Pflanze. Tabak erwies sich als besonders günstig, da seine Samen nur wenig Reservestoffe enthalten und trotzdem kräftige Pflanzen hervorbringen. Von den Monocotylen erwies sich Mais als brauchbar, weil dieser im Verhältnis zum Samengewicht reichliches Material liefert.

Der Tabak wurde in Gartenerde kultiviert, bis die Pflänzchen etwa eine Größe von 2—3 cm erreicht hatten. Erst dann wurden diese auf Quarzsandkulturen mit Nährlösungen weitergezogen, da infolge der geringen Reservestoffe den Mangelversuchen erst eine Anzucht in einem normalen Nährmedium vorausgehen mußte. Pflanzen von der geschilderten Größe paßten sich bald den jeweiligen Bedingungen der Nährlösungen an. Vor dem Umsetzen wurden die Pflanzen sehr sorgfältig von der anhaftenden Erde befreit. Der Mais dagegen wurde nach vorherigem Anquellen auf feuchtem Fließpapier sofort auf die Versuchsnährlösungen in Quarzsand gebracht.

Zu den Sandkulturen wurden gewöhnliche, sorgfältig gereinigte Tontöpfe von 10—12 cm Durchmesser verwendet, die in Tonuntersätzen standen. Um eine zu starke Konzentrierung der Lösungen zu vermeiden, wurden die Töpfe nur einmal in der Woche mit der Salzlösung beschickt, während an den anderen Tagen das verdunstete Wasser durch destilliertes Wasser ergänzt wurde. Von Zeit zu Zeit wurden die Kulturen mit destilliertem Wasser durchspült und danach von neuem mit Nährlösung versehen.

Jeder Topf enthielt durchschnittlich zwei bis drei Pflanzen. Insgesamt wurden 120 Maispflanzen und etwa 60 Tabakpflanzen in vier verschiedenen Versuchsreihen im Gewächshaus bei einer Temperatur von durchschnittlich 20—22° kultiviert. Die Tabelle zeigt in Anlehnung an Nightingale, der jedoch nur mit Nitratstickstoff arbeitete, die Zusammensetzung der vier angewandten Nährlösungen. Die Zahlen geben die Gramm-Substanz in einem Liter Lösung an.

Reihe	K_2SO_4	$Ca(NO_3)_2$	$Mg(H_2PO_4)_2$	$CaCl_2$	KCl	NH_4Cl
I	3,92	8,44	5,0	—	1,67	—
II	—	8,44	5,0	—	1,67	—
III	3,92	—	5,0	4,99	—	—
IV	3,92	—	5,0	4,99	—	1,57

Die Nährlösung der ersten Reihe ist eine Vollnährlösung, während in der zweiten der Schwefel und in der dritten der Stickstoff fehlen. In der vierten ist der Nitratstickstoff der ersten Reihe durch Ammoniumsalz ersetzt worden.

2. Analytische Methoden.

Außer dem Gesamtschwefel, der in allen Fällen analytisch bestimmt wurde, konnten folgende drei bzw. vier Schwefelfraktionen quantitativ erfaßt werden: Sulfatschwefel einschließlich der Estersulfate, Eiweißschwefel in zwei Anteilen nach Maßgabe der Extrahierbarkeit mit Wasser und Glutathionschwefel. Infolge der Zersetzlichkeit des Glutathions beim Absterben der Pflanzen mußte die Bestimmung des Glutathionschwefels an frischem Material vorgenommen werden, während für die übrigen Fraktionen getrocknetes Material Verwendung finden konnte, das jeweils höchstens zwei Tage alt war.

Ein besonderes Verhalten zeigten der Eiweißschwefel, bzw. die Eiweißkörper im Ganzen. Es ergab sich, daß bei der zur Sulfatgewinnung nötigen, 24stündigen Extraktion mit Wasser bei 60^0 ein Teil des Eiweißes in der Sulfatfraktion enthalten sein konnte und sich durch Filtrierpapier (Schleicher u. Schüll Nr. 595), nicht jedoch durch Ultrafilter (Cellafilter, feinstporig) filtrieren ließ. Diesen Verhältnissen kommt grundsätzliche Bedeutung zu, da sich das Verhältnis des extrahierbaren zum nichtextrahierbaren Anteil als streng abhängig von den hier gewählten Ernährungsbedingungen erwies.

Dem Grund dieser von Nightingale verkannten (siehe S. 12) Erscheinung wurde nicht weiter nachgegangen. Möglich wäre eine Beziehung zu einer durch die Art der Ernährung bedingten, an sich denkbaren Variation des p_H-Werts im Pflanzenkörper, da die H-Ionenmenge nach Chibnall für die Extrahierbarkeit des Eiweißes wesentlich ist. Dem steht jedoch zunächst entgegen, daß greifbare Mengen extrahierbaren Eiweißes bei normaler Ernährung nur in Spuren erhalten wurden und zwar unabhängig von der Darreichung des Stickstoffs als Anion (NO_3^-) oder Kation (NH_4^+). Ein unmittelbarer Einfluß des zugehörigen N-freien Ionenrestes, d. h. des Alkalis bei der Nitraternährung oder des Säureions bei der Ammoniakernährung kann also nicht vorliegen. Bekannt ist allerdings, daß N-Mangel eine Steigerung der H-Ionenkonzentration im Preßsaft bewirkt (3, 4).

Auch Kiesel (5) betont neuerdings diese Verhältnisse, ohne zu einem klaren Bilde zu gelangen, wie auch W. Pauli und E. Valkó (6) die verwickelten Erscheinungen bei der Lösung der Eiweißkörper herausheben. Von Bedeutung könnte allerdings die Tatsache werden, daß, wie weiter unten berichtet wird, trockene Maiskörner beträchtliche Mengen mit Wasser extrahierbaren Eiweißschwefels aufweisen, die bei der Keimung rasch

abnehmen. Es wäre daher möglich, daß mindestens ein Teil des Ernährungseiweißes es ist, der mit Wasser extrahierbar ist und sich in dieser Hinsicht im Gegensatz zum Konstitutionseiweiß befindet.

Daraus ergab sich für die Bestimmung des Sulfat- und Eiweißschwefels folgender Gang:

Das Material wurde 24 Stunden mit Wasser bei 60° extrahiert und bis zur Sulfatfreiheit ausgewaschen. Das Filtrat samt Waschflüssigkeit wurde mit 2%iger, schwefelfreier Tanninlösung (Präp. von Schering-Kahlbaum) zwecks Ausfällung der extrahierbaren Eiweißanteile versetzt. Der Tannin-Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, gewogen und sein Schwefelgehalt nach der Methode von Frear (7) mittels der Lösung von Benedict-Denis (Oxydation des Schwefels mit Kupfernitrat und Bestimmung als Bariumsulfat) ermittelt.

Das den Sulfatschwefel enthaltende Filtrat vom Tanninniederschlag wurde samt Waschwasser zwecks Hydrolyse vorhandener Esterschwefelsäuren mit Salzsäure bis zur Konzentration von 5% versetzt; nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen des dabei ausfallenden Tanninüberschusses wurde die Lösung 24 Stunden bei 60° zur Hydrolyse der Estersulfate belassen, worauf die Sulfate in der heißen, salzsauren Lösung mit tropfenweise zugesetzter, 2%iger Bariumchloridlösung gefällt, getrocknet und gewogen wurden. Kontrollversuche zeigten, daß die Zeit von 24 Stunden zur Hydrolyse der nur in geringen Mengen vorhandenen Esterschwefelsäuren genügte. Weitere Kontrollversuche ergaben, daß die Tannin-Eiweißfällung keinen Sulfatschwefel mitreißt; ebensowenig war dies bei der Ausfällung des überschüssigen Tannins durch Salzsäure der Fall. So wurde zur Kontrolle dem wäßrigen Extrakt des Pflanzenpulvers eine bestimmte Menge Kaliumsulfat zugesetzt, die nach dem Fällen des Eiweißes mit Tannin als zusätzlicher Wert zu dem primär vorhandenen Sulfat wiedergefunden wurde. Ebensowenig zeigte dieselbe Kontrollmethode einen Sulfatverlust bei der Tanninfällung mit Salzsäure an.

Zur Erfassung des nicht extrahierbaren Eiweißschwefels im ausgelaugten Pflanzenpulver wurde ebenfalls die Methode von Frear angewandt. Andere Autoren, z. B. Ascodi (8), verwandten zur Oxydation Natriumperoxyd. Dieses ist in vorliegender Arbeit bei Vorversuchen ebenfalls herangezogen worden, jedoch lagen die erhaltenen Werte zu tief, da bei der zu Beginn der Reaktion auftretenden Gasentwicklung Substanzteilchen mitgerissen werden.

Für die quantitative Bestimmung des Glutathions wurde das Mikroverfahren von Kühnau (9), mit dem dieser bei der Untersuchung der Leber gute Ergebnisse erhielt, auf die Pflanze über-

tragen, nachdem in Vorversuchen bei Vermischung des Pflanzenmaterials mit Leber der dadurch gegebene zusätzliche Glutathionwert in richtiger Weise erhalten worden war. Für den vorliegenden Zweck genügte die Bestimmung des „Gesamtglutathions", dessen reduzierter Anteil also nicht gesondert berücksichtigt zu werden brauchte. Fünf Gramm frisches Pflanzenmaterial wurden mit einigen ccm Wasser und reinem Quarzsand zerrieben. Der Brei wurde quantitativ in einen Schüttelzylinder gebracht, mit 1 ccm 2/3 n Schwefelsäure, 1 ccm 10%iger Natriumwolframatlösung und soviel Wasser versetzt, daß die Gesamtmenge 20 ccm betrug. Der gut verschlossene Zylinder wurde kräftig geschüttelt und der Inhalt nach zehn Minuten zentrifugiert. Von der so erhaltenen klaren Flüssigkeit wurden 16 ccm in einen 100 ccm fassenden Jodkolben gebracht. Nach Hinzufügen von 1 ccm frisch hergestellter 5%iger Natriumzyanidlösung wurde der Kolben gut verschlossen eine Stunde im Dunkeln belassen, worauf 2 ccm Eisessig, 1 ccm 25%iger Kaliumjodidlösung und genau 2 ccm n/200 Jodlösung zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit frisch bereiteter n/500 Thiosulfatlösung zurücktitriert wurde. In einem anschließenden Versuch wurden statt der 16 ccm Versuchsflüssigkeit 16 ccm Wasser verwandt. Die Differenz der beiden Titrationsergebnisse multipliziert mit 0,77 ergab den Gesamtglutathiongehalt der analysierten Substanz. Näheres über die Reaktionen bei diesem Verfahren findet sich in der Arbeit von Kühnau.

L. Binet und J. Magrou (10) haben gezeigt, daß der Glutathiongehalt in krankhaft verändertem Pflanzengewebe stark ansteigt und auch äußere Faktoren, wie Temperatur, Licht, Feuchtigkeit und dergleichen den Glutathiongehalt stark zu verändern vermögen. Es wurde daher versucht, Zystin quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zwecke wurde die Methode von Gaskell (11) angewandt. Sie beruht auf der Tatsache, daß Cystin in wäßriger Lösung nach Zusatz von Azeton ausfällt. Man versetzt die fragliche Lösung mit dem gleichen Volumen Azeton, säuert schwach mit Essigsäure an, worauf in drei bis vier Tagen das gesamte Cystin auskristallisiert. Da das Cystin in der Pflanze nur in verhältnismäßig kleinen Mengen vorkommt, so ist eine recht große Materialmenge erforderlich, um für quantitative Untersuchungen genügend Substanz zu erhalten. Leider ließ sich trotz mehrmaligem Umkristallisieren das Cystin nicht rein gewinnen. Es besaß eine bräunliche Farbe, weil es Cystein einschloß, das dreiwertiges Eisen als Komplex festhielt. Durch Schütteln mit 5%iger Salpetersäure trat restlose Oxydation des Cysteins zu Cystin ein, welches das Eisen freigab. Jedoch ergab sich dabei ein so großer Substanzverlust, daß die quantitative Bestimmung nicht möglich war.

III. Experimenteller Teil.

A. Vorversuche.

Da, wie früher erwähnt, die erste Anzucht der Tabakpflanzen in Erde erfolgen mußte, wurde geprüft, ob das Umsetzen der Pflanzen auf die Versuchsnährlösungen mit vollwertigem N- und S-Gehalt wesentliche Verschiebungen in den Mengenverhältnissen der einzelnen Schwefelfraktion zur Folge hat. Es wurden einige in Erde aufgezogene Pflanzen vor Beginn der Nährlösungsversuche analysiert und mit Kulturen verglichen, die sich schon vierzehn Tage in der Nährlösung befanden. Hierbei ergab sich kein irgendwie wesentlicher Unterschied. Die zahlenmäßige Wiedergabe der erhaltenen Werte kann daher unterbleiben.

B. Ammonium- und Nitratkulturen.

Zur Untersuchung kamen drei Monate alte Pflanzen, die kräftig entwickelt waren. Das durchschnittliche Frischgewicht betrug für nitrat- bzw. ammoniumernährten Tabak 25 bzw. 16 g; für nitrat- bzw. ammoniumernährten Mais 32 bzw. 18 g. Die mit Ammoniakstickstoff ernährten Pflanzen, Mais wie Tabak, erreichten nicht die Größe der Nitratkulturen, wie sie auch in der Blattentwicklung etwas zurückgeblieben waren; die Farbe der Blätter war jedoch saftig grün. Die Bildung der Blühsprosse war bei den mit Ammoniakstickstoff ernährten Pflanzen zurückgedrängt. Analysiert wurden sowohl die ganzen Pflanzen wie auch ihre einzelnen Organe aufgeteilt in Wurzel, Stengel, untere Blätter, obere Blätter und Sproßspitze. Die erhaltenen Werte sind auf 100 g Trockengewicht bezogen; die Berechnung auf das Frischgewicht ergab dasselbe Bild, so daß die diesbezüglichen Zahlenangaben nur teilweise mitgeteilt zu werden brauchen.

Die einzelnen Schwefelfraktionen sind wie folgt bezeichnet:

SO_4-S = Sulfatschwefel,
n. e. Eiw.-S = nicht extrahierbarer Eiweißschwefel,
e. Eiw.-S = extrahierbarer Eiweißschwefel,
Gl.-S = Glutathion-Schwefel.

1. Analyse der ganzen Pflanze.

Tabelle 1.

a) Tabak, Werte bezogen auf 100 g Trockengewicht.

	NO_3-Ern.			NH_4-Ern.	
SO_4-S.	0,468	0,479	0,521	0,056	0,061
n. e. Eiw.-S.	0,172	0,146	0,160	0,209	0,211
e. Eiw.-S.	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Gl.-S.	0,135	0,151	0,174	0,109	0,127
ber. Ges.-S.	0,775	0,776	0,855	0,374	0,399
gef. Ges.-S.	0,781	0,799	0,846	0,391	0,381

Tabelle 2.

a_1) Tabak, Werte bezogen auf 100 g Frischgewicht.

	NO_3-Ern.			NH_4-Ern.	
SO_4-S.	0,076	0,070	0,081	0,012	0,015
n. e. Eiw.-S.	0,028	0,021	0,026	0,034	0,036
e. Eiw.-S.	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Gl.-S.	0,022	0,023	0,028	0,018	0,020
ber. Ges.-S.	0,126	0,114	0,135	0,064	0,071
gef. Ges.-S.	0,130	0,109	0,144	0,067	0,079

Tabelle 3.

b) Mais, Werte bezogen auf 100 g Trockengewicht.

	NO_3-Ern.			NH_4-Ern.	
SO_4-S.	0,310	0,282	0,336	0,052	0,044
n. e. Eiw.-S.	0,098	0,091	0,103	0,191	0,170
e. Eiw.-S.	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Gl.-S.	0,092	0,080	0,141	0,114	0,092
ber. Ges.-S.	0,500	0,453	0,580	0,357	0,306
gef. Ges.-S.	0,510	0,463	0,588	0,368	0,314

Tabelle 4.

b_1) Mais, Werte bezogen auf 100 g Frischgewicht.

	NO_3-Ern.			NH_4-Ern.	
SO_4-S.	0,062	0,056	0,067	0,014	0,009
n. e. Eiw.-S.	0,020	0,019	0,020	0,034	0,028
e. Eiw.-S.	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Gl.-S.	0,019	0,016	0,028	0,019	0,015
ber. Ges.-S.	0,101	0,091	0,115	0,067	0,052
gef. Ges.-S.	0,106	0,099	0,120	0,071	0,061

Der „berechnete Gesamtschwefel“ ist die Summe der vier obigen Schwefelfraktionen, während der „gefundene Gesamtschwefel“ sich auf die unmittelbare Analyse des Gesamtschwefels bezieht.

Für den Schwefelstoffwechsel bei Tabak und Mais unter den vorliegenden Bedingungen ergibt sich also folgendes:

1. Der Gehalt an Gesamtschwefel ist bei Nitraternährung wesentlich höher als bei Ammoniumernährung. Bei Tabak hatte Nitraternährung ungefähr Verdopplung des Gesamtschwefels im Vergleich zur Ammoniumernährung zur Folge, beim Mais wurde eine etwa 1,5fache Erhöhung erzielt. Dabei ist umgekehrt

2. der Gehalt an Eiweißschwefel in beiden Pflanzen bei Ammoniumernährung beträchtlich höher.

Die Ursache der starken Unterschiede im Gehalt an Gesamtschwefel ist darin gegeben, daß

3. der Sulfatgehalt bei den Nitratpflanzen ganz beträchtlich höher liegt als bei den Ammoniumpflanzen. Der Unterschied beträgt im Durchschnitt und bezogen aufs Trockengewicht bei Tabak das 8,3fache, bei Mais das 5,2fache.

Damit wird der Kernpunkt der Fragestellung getroffen. Unter der eingangs formulierten Voraussetzung einer Konkurrenz zwischen Nitrat- und Sulfatreduktion besagt die Geringfügigkeit des Sulfatgehalts in den Ammoniumpflanzen, daß bei Darbietung hydrierten Stickstoffs keine Sulfatspeicherung vonnöten ist, wie sie sich andrerseits in den Nitratpflanzen findet; d. h. die Pflanze nimmt kein Sulfat im Überschuß auf, wenn sie ihre Energie nicht zwischen Nitrat und Sulfatreduktion teilen muß. Ein Analogon hierzu findet sich im Stickstoffhaushalt. Aus Analysenwerten von Pirschle (12) geht, wie Tiedjens (13) feststellt, hervor, daß bei Ammoniumernährung weit weniger Stickstoff als bei Nitraternährung nötig ist. Dies wird von Tiedjens dahin erklärt, daß, um gleiches Wachstum bei Nitrat- und Ammoniumernährung zu erhalten, vom Ammoniakstickstoff nur soviel zugeführt werden muß, als der Menge des reduzierten Nitrats entspricht, das bei der Nitraternährung verfügbar wird. Diese Analogie festigt die Annahme, daß Sulfat- und Nitratreduktion sich in Konkurrenz befinden, also desselben reduzierenden Apparats in der Zelle bedürfen.

Eine Beleuchtung erfordert noch

4. der Glutathionschwefel im Zusammenhang mit dem ebenfalls als SH-Gruppe vorliegenden Eiweißschwefel. Obwohl der Gehalt an Sulfhydrilschwefel im Ganzen bei den Ammoniumpflanzen wesentlich höher ist als bei den Nitratpflanzen, zeigt sich der Gehalt an Glutathionschwefel beim Mais völlig unabhängig von der Art der Stickstoffernährung und erfährt beim nitraternährten Tabak sogar eine gewisse Erhöhung. Bemerkenswert ist dabei, daß der Tabak eine Art Kompensation zwischen Eiweißschwefel und Glutathionschwefel bei verschiedener Stickstoffernährung aufweist, indem bei den Ammoniumkulturen das Plus an Eiweißschwefel durch einen geringeren Gehalt an Glutathionschwefel mehr oder weniger ausgeglichen wird. Diese Unterschiede wiederholen sich bei der Analyse der einzelnen Organe (siehe später).

Die folgende Tabelle gibt zur Ergänzung der Tabellen 1—4 die Werte für den Gesamt-Sulfhydrilschwefel in Prozenten des Trockengewichts und in Prozenten des Gesamtschwefels (Mittelwerte). Die letzten der beiden Zahlengruppen stimmen bei Mais und Tabak auffallend überein.

Tabelle 5.

Ges. SH-Schw.	Tabak		Mais	
	NO_3-Ern.	NH_4-Ern.	NO_3-Ern.	NH_4-Ern.
i. % d. Trockengew.	0,312	0,328	0,201	0,283
i. % d. Ges.-S.	39	84	39	85

2. Analyse der einzelnen Organe.

Die Abkürzungen in den folgenden Tabellen sind: W. = Wurzeln, St. = Stengel, u. Bl. = untere Blätter, o. B. = obere Blätter, Sp. = Sproßspitze. Werte bezogen auf 100 g Trockengewicht.

Tabelle 6.

a) Tabak.

	NO_3-Ernährung					NH_4-Ernährung				
	W.	St.	u. Bl.	o Bl.	Sp.	W.	St.	u. Bl.	o. Bl.	Sp.
SO_4-S.	0,321	0,122	1,910	0,692	0,108	0,069	0,021	0,097	0,063	0,021
n. e. Eiw.-S.	0,204	0,114	0,202	0,301	0,190	0,182	0,128	0,241	0,236	0,214
e. Eiw.-S.	Spur	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Gl.-S.	0,112	0,061	0,101	0,134	0,203	0,082	0,064	0,100	0,141	0,166
ber. Ges.-S.	0,637	0,297	2,213	1,127	0,501	0,333	0,213	0,438	0,440	0,401
gef. Ges.-S.	0,649	0,285	2,293	1,084	0,536	0,321	0,221	0,449	0,427	0,389

Tabelle 7.

b) Mais.

	NO_3-Ernährung					NH_4-Ernährung				
	W.	St.	u. Bl.	o. Bl.	Sp.	W.	St.	u. Bl.	o. Bl.	Sp.
SO_4-S.	0,113	0,091	0,922	0,790	0,062	0,071	0,016	0,088	0,063	0,022
n. e. Eiw.-S.	0,112	0,041	0,108	0,141	0,072	0,176	0,103	0,207	0,221	0,216
e. Eiw.-S.	Spur	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Gl.-S.	0,116	0,044	0,082	0,118	0,176	0,092	0,070	0,116	0,129	0,153
ber. Ges.-S.	0,341	0,176	1,112	1,049	0,310	0,339	0,189	0,411	0,413	0,391
gef. Ges.-S.	0,350	0,182	1,186	0,991	0,321	0,350	0,194	0,401	0,429	0,382

Die obigen Tabellen ergeben für Tabak und Mais gleichermaßen folgende wesentliche Punkte:

Der Mindergehalt an Sulfatschwefel bei Ernährung mit Ammoniumstickstoff erstreckt sich auf sämtliche Organe; am geringsten ist der Unterschied begreiflicher Weise bei der Wurzel, während andrerseits für die starken Unterschiede im Sulfatschwefelgehalt der gesamten Pflanzen die Blätter, und zwar beim Tabak vorzüglich die unteren, beim Mais sämtliche, verantwortlich zu machen sind. So führen z. B. die unteren Blätter des mit Nitratstickstoff ernährten Tabaks 19,6mal mehr Sulfatschwefel als bei Ernährung mit Ammoniumstickstoff; beim Mais beträgt dieser Unterschied das 10,4fache für die unteren und das 12,5fache für die oberen Blätter. Der Gehalt an Eiweißschwefel ist bei Mais in allen Organen bei Ernährung mit Ammoniumstickstoff größer als bei Nitrat-Ernährung, während bei Tabak die einzelnen Organe sich teils nach der einen, teils nach der andern Richtung im Gehalt an Eiweißschwefel unterscheiden.

Der Gehalt an Glutathionschwefel zeigt in Übereinstimmung mit den Befunden bei der Gesamtanalyse bei Mais und Tabak keine besonders auffallende Abhängigkeit von der Art der Stickstoffernährung. Bemerkenswert ist jedoch, daß entsprechend den sonstigen Erfahrungen mit Glutathion in allen Fällen das Maximum des Glutathionschwefels sich in den wachsenden Organen (Sproßspitze) befindet.

Instruktiv ist auch hier der prozentuale Anteil des gesamten Sulfhydrilschwefels (d. h. Eiweiß- plus Glutathionschwefels) am

Gesamtschwefel wie die folgende Tabelle zeigt, deren Zahlen sich auf den analytisch gefundenen, also nicht auf den aus den Einzelfraktionen errechneten Gesamtschwefel beziehen.

Tabelle 8.

	Tabak		Mais	
	NO_3-Ern.	NH_4-Ern.	NO_3-Ern.	NH_4-Ern.
W.	49	79	66	79
St.	58	80	47	91
u. B.	13	77	17	78
o. B.	38	85	24	84
Sp.	78	94	80	94

In dem prozentualen Anteil des Sulfhydrilschwefels am Gesamtschwefel herrscht somit bei Mais und Tabak auch innerhalb der einzelnen Organe weitgehende, nur von der Art der Stickstoffernährung abhängige Übereinstimmung.

Eine Umrechnung der Werte auf das Frischgewicht hat keine Verschiebung der Verhältnisse zur Folge.

C. Die Schwefelbilanz bei Stickstoffmangelpflanzen.

Hier konnten naturgemäß nur sehr kümmerlich gewachsene Kulturen, die ebenfalls im Alter von drei Monaten verwandt wurden, zur Untersuchung kommen (durchschnittliches Frischgewicht bei Tabak 9 g, bei Mais 11 g). Von Interesse ist vor allem, daß sich die Stickstoffmangelpflanzen ihrer Schwefelbilanz nach sehr eng dem Typus der Ammoniumstickstoffkulturen anschließen. Dies ist wiederum als ein Beweis für die enge Beziehung zwischen Sulfatverwertung und Art der Stickstoffernährung anzusehen, da bei den Stickstoffmangelpflanzen genau wie bei den mit Ammoniumstickstoff ernährten keine Nötigung zur Nitratreduktion gegeben ist. Ferner war, wenigsten bei Tabak, der Eiweißschwefel und damit das Eiweiß in die eingangs (S. 3) erwähnten, ihrer Extrahierbarkeit nach unterschiedenen beiden Fraktionen zerlegbar, worauf im nächsten Absatz nicht näher einzugehen ist. Das Nähere ergibt folgende Tabelle, die sich auf die Analyse der ganzen Pflanze bezieht (Werte in % des Trockengewichts):

Tabelle 9.

	Tabak	Mais
SO_4-S.	0,050	0,026
n. e. Eiw.-S.	0,111	0,101
e. Eiw.-S.	0,044	Spur
Gl.-S.	0,037	0,031
ber. Ges.-S.	0,242	0,158
gef. Ges.-S.	0,230	0,172

Ein Vergleich mit den Tabellen 1 und 3 ergibt für beide Pflanzen die große Annäherung an das Verhalten der mit Am-

moniumstickstoff ernährten Kulturen. Diese zeigt sich vor allem in dem geringen Gehalt an Sulfatschwefel. Dieselbe Analogie ergibt sich bei Ermittlung des prozentualen Anteils des Sulfhydrilschwefels am Gesamtschwefel; dieser beträgt für Tabak 79%, für Mais 84%, Werte, die mit den gleichlautenden bei Ernährung mit Ammoniumstickstoff aufs beste übereinstimmen (vgl. S. 8) und in starkem Gegensatz zu den entsprechenden Werten bei Nitraternährung stehen, bei denen der genannte Anteil infolge des hohen Sulfatgehalts zu nur 39% für beide Pflanzen ermittelt wurde. Die auf Trockengewicht bezogenen Werte des Eiweiß- plus Glutathionschwefels liegen tiefer als bei Vollernährung mit Ammoniakstickstoff.

Dieselben Verhältnisse ergab die Organanalyse (Werte in % des Trockengewichtes):

Tabelle 10.

	Tabak					Mais				
	W.	St.	u. B.	o. B.	Sp.	W.	St.	u. B.	o. B.	Sp.
SO_4-S.	0,072	0,019	0,088	0,050	0,041	0,031	Spur	0,042	0,023	0,022
n. e. Eiw.-S.	0,101	0,092	0,102	0,142	0,156	0,089	0,060	0,093	0,107	0,116
e. Eiw.-S.	0,046	0,028	0,061	0,023	0,052	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Gl.-S.	0,028	0,021	0,029	0,034	0,056	0,018	Spur	0,027	0,028	0,032
ber. Ges.-S.	0,247	0,160	0,280	0,249	0,305	0,138	0,060	0,162	0,158	0,170
gef. Ges.-S.	0,261	0,154	0,297	0,260	0,294	0,151	0,071	0,151	0,164	0,181
ges. SH.-S. i. % des Ges.-S.	70	88	68	79	86	77	100	74	85	87

D. Die Schwefelbilanz bei Schwefelmangelpflanzen.

Die Schwefelmangelpflanzen erhielten Ammonium-Stickstoff als Stickstoffquelle und waren zur Zeit des Versuchs verhältnismäßig gut, wenn auch natürlich geringer als bei Vollernährung entwickelt. Die ausgewachsenen Blätter zeigten gelblich-grüne Färbung, wie auch schon die jungen Blätter auffallend helle Färbung aufwiesen. Beim Mais stellte sich überdies nach einiger Zeit Rötung des Blattrands durch Anthocyanbildung ein. Das Frischgewicht betrug bei Tabak etwa 19 g, bei Mais etwa 20 g im Durchschnitt. Beim Tabak wirkte sich der Schwefelmangel in deutlicher Weise auf den anatomischen Bau aus, indem die Kambialzone nur geringe Ausbildung zeigte und starke Verholzung eingetreten war. Infolge des fast völligen Ausfallens der meristematischen Tätigkeit war das sekundäre Dickenwachstum nur unbedeutend. Ähnliches fand auch Nightingale. Der Gehalt an Trockensubstanz in % des Frischgewichts überstieg beträchtlich die Norm, wie folgender Vergleich mit den Kulturen bei Vollernährung ergibt:

Tabelle 11.

Tabak		Mais	
+ S.	− S.	+ S.	− S.
13,4 %	19,4 %	16,5 %	21,0 %

Die Verteilung des Schwefels auf die einzelnen Fraktionen zeigt, daß in diesem Fall die Tendenz zum Eiweißaufbau den Schwefelstoffwechsel beherrscht. Dies ergaben die Gesamtanalysen und die Untersuchung der einzelnen Organe gleichermaßen (Werte in % des Trockengewichts).

Tabelle 12.

	Tabak			Mais		
SO_4-S.	Spur	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
n. e. Eiw.-S.	0,014	0,007	0,021	Sp.	Sp.	Sp.
e. Eiw.-S.	0,128	0,113	0,130	0,083	0,090	0,096
Gl.-S.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
ber. Ges.-S.	0,142	0,120	0,151	0,083	0,090	0,096
gef. Ges.-S.	0,143	0,122	0,159	0,092	0,108	0,111

Bemerkenswert ist die starke Verschiebung innerhalb der beiden Eiweißschwefel-Fraktionen, die der Schwefelmangel hervorruft: Beim Tabak ist die überwiegende, beim Mais praktisch die gesamte Menge des Eiweißschwefels mit Wasser extrahierbar. Glutathion ist in beiden Fällen nur spurenweise vorhanden. Diese Verhältnisse traf auch Nightingale an, ohne sie jedoch in der richtigen Weise zu deuten. Er findet nämlich in schwefelfrei aufgezogenen Tomaten wenig „Proteinsulphur" und viel „soluble sulphate-free sulphur". Diese lösliche Schwefelfraktion bezeichnet er fernerhin als „non protein water-soluble organic sulphur", dessen Charakter von ihm nur insofern festgelegt wurde, als Prüfungen auf Cystin, Cystein und Glutathion mit negativem Erfolg angestellt wurden. Die Organanalyse ergab folgende Werte (in % des Trockengewichts):

Tabelle 13.

	Tabak					Mais				
	W.	St.	u. B.	o. B.	Sp.	W.	St.	u. B.	c. B.	Sp.
SO_4-S.	Spur	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
n. e. Eiw.-S.	0,019	0,012	0,017	0,015	0,013	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
e. Eiw.-S.	0,178	0,104	0,209	0,138	0,144	0,059	0,031	0,110	0,062	0,101
Gl.-S.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
ber. Ges.-S.	0,197	0,116	0,226	0,153	0,157	0,059	0,031	0,110	0,062	0,101
gef. Ges.-S.	0,209	0,102	0,241	0,143	0,173	0,065	0,038	0,122	0,069	0,113

Das Vorwiegen des mit Wasser extrahierbaren Schwefels bezieht sich also auf alle Organe. Die Hauptmenge des gesamten Eiweißschwefels befindet sich bei Mais und Tabak in den unteren Blättern.

Werden Schwefelmangelpflanzen einige Zeit im Dunkeln gehalten, so zeigen sie merkwürdigerweise kein besonderes Vergeilen des Stengels. Eine Änderung in Quantität oder Qualität der einzelnen Schwefelfraktionen läßt sich dabei nicht feststellen. Ein scheinbares Ansteigen der Werte ist mit der relativen Minde-

rung des Gehalts an Trockensubstanz zu begründen (18,12% Trockensubstanz normal; 14,01% Trockensubstanz nach 10tägiger Verdunklung).

E. Der Einfluß nachträglicher Schwefelzufuhr zu Schwefelmangelpflanzen.

Wenn Schwefelmangelpflanzen auf schwefelhaltige Nährlösung umgesetzt wurden, so erfolgte Verstärkung der Blattgrünfärbung und, bei Mais, Verschwinden des Anthozyans. In der folgenden Tabelle, die sich auf einen Versuch mit Tabak bezieht, werden Schwefelmangelpflanzen mit ebensolchen verglichen, die jedoch nach der Aufzucht ohne Schwefelzusatz acht Tage lang auf einer schwefelhaltigen, normalen Nährlösung mit Nitratstickstoff gehalten worden waren.

Tabelle 14.

	S.-freie Kultur	nachträgl. S.-Zufuhr
SO_4-S.	Spur	0,023
n. e. Eiw.-S.	0,031	0,101
e. Eiw.-S.	0,120	0,036
Gl.-S.	Spur	0,029
ber. Ges.-S.	0,151	0,189
gef. Ges.-S.	0,142	0,173

Demnach lassen sich die durch Schwefelmangel hervorgerufenen Schädigungen in relativ kurzer Zeit durch Schwefelzusatz beheben, da sich die Werte nach der Schwefelzufuhr stark an die Verhältnisse bei normal aufgezogenen Pflanzen angeglichen haben. Besonders interessant ist die starke Abnahme des extrahierbaren Eiweißschwefels, worin zusammen mit den früheren Ausführungen eine weitere Bestätigung für dessen Realität gegeben ist.

Im Grundsatz dieselben Ergebnisse erhielt Nightingale bei Tomate in dem von ihm gezogenen Rahmen der Fraktionierung, also ohne daß er u. a. die Veränderungen im Charakter des Eiweißschwefels erkannt hätte (vgl. S. 13).

F. Der Einfluß des Schwefel- bzw. Stickstoffmangels auf den Kohlehydratgehalt.

Es war anzunehmen, daß Behinderung der Eiweißsynthese durch Stickstoff- bzw. Schwefelmangel eine Anreicherung an Kohlehydraten zur Folge hat, was sich beim Tabak schon mikroskopisch in Verstärkung der Zellwände ausdrückte. Es wurden daher der Gehalt an Kohlehydraten nach der Methode von Bertrand bestimmt, nachdem die Zucker mit 5%iger Salzsäure und die Stärke mit Diastase hydrolysiert worden waren. Die Werte der folgenden Tabelle beziehen sich auf 100 g Trockensubstanz.

Tabelle 15.

	Tabak				Mais			
	NO_3-Ern.	NH_4-Ern.	— N	— S	NO_3-Ern.	NH_4-Ern.	— N	— S
Zucker	4,07	3,91	7,89	6,83	5,21	5,26	9,00	7,03
Stärke	10,20	9,63	18,12	13,62	12,31	11,14	20,27	15,10

Somit hat bei Tabak und Mais Schwefelmangel eine beträchtliche Anreicherung an Kohlehydraten zur Folge, die jedoch nicht so stark ist, wie sie bei Stickstoffmangel auftritt. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß Stickstoff in weit höherem Maß als Schwefel zur Eiweißsynthese von außen aufgenommen werden muß und daher Stickstoffmangel einen tieferen Eingriff in den Stoffwechsel als Mangel an Schwefel bedeutet.

G. Mikroskopisch-chemische Untersuchungen.

Die analytischen Befunde wurden durch einige mikroskopisch-chemische Untersuchungen ergänzt. Die Methoden waren folgende: Prüfung auf Glutathion (Cystein) (14, 15). Gewebeschnitte färben sich bei Gegenwart von Cystein mit einem Tropfen alkalischer Nitroprussidnatriumlösung violett.

Nachweis von Sulfat: Man läßt die Schnitte antrocknen, gibt einen Tropfen einer 1%igen Kalziumchloridlösung hinzu und läßt ohne Deckgläschen eindunsten. Nach 24 Stunden erscheinen am Rande des Rückstands Kristalle von Kalziumsulfat.

Außerdem wurde auf Sulfit mit Malachitgrün geprüft, von dem ein Tropfen in einer Konzentration von 10 mg auf 400 ccm Wasser 1 γ SO_2 entfärbt (16). Es ist jedoch nicht gelungen, Sulfit einwandfrei zu erfassen, während bekanntlich bei der Nitratreduktion das Nitrit-Ion nachweisbar ist. Auch gelang es nicht bei einem Versuch mit Tabak, Pflanzen mit Sulfit als einziger Schwefelquelle aufzuziehen. Nightingale konnte im angequollenen Samen Sulfit mikroskopisch-chemisch nachweisen (siehe später).

Glutathion wurde vor allem dort festgestellt, wo lebende Zellen in Teilung begriffen sind, also besonders in den kambialen Zonen (17). Bei den Schwefelmangelpflanzen, die ja auch gemäß den quantitativen Bestimmungen nur geringe Glutathionmengen enthielten, wurde keine Reaktion erzielt. Wurden dagegen Schwefelmangelpflanzen mindestens zehn Stunden mit Sulfatschwefel ernährt, so war im Sproßquerschnitt die Sulfhydrilgruppe mit Nitroprussidnatrium einwandfrei nachzuweisen. Die Färbung war in der Mitte des Schnittes am stärksten und nahm nach dem Rande zu ab. Sulfatschwefel ließ sich in allen Teilen der mit Sulfat ernährten Pflanze, besonders in den Wurzeln, aber selten im Vegetationspunkt, mikroskopisch-chemisch nachweisen. Auch die Schwefelmangelpflanzen enthielten während ihrer ganzen Entwicklungsperiode mikroskopisch-chemisch nachweisbaren Sulfatschwefel, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, die nach den oben mitgeteilten Analysenbefunden quantitativ nicht erfaßbar waren.

5. Der Schwefelstoffwechsel bei der Keimung.

a) Die Schwefelfraktionen im ruhenden Korn und im Keimling.

Um einen gewissen Einblick über Bindungsform und Verwendung des im Samen gespeicherten Schwefels bei der Keimung zu gewinnen, wurden einige Versuche mit Maiskörnern ausgeführt. Die Analyse der Schwefelfraktionen ergab für das trockene Korn folgende Werte:

n. e. Eiw.-S 0,14%,
e. Eiw.-S 0,16%,
gef. Ges.-S 0,313%.

Sulfatschwefel und Glutathion konnten nicht nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, daß der mit Wasser extrahierbare Eiweißschwefel mehr als 50% des Gesamteiweißschwefels ausmacht. Kiesel (18) findet soeben, daß in Erbsensamen ein beträchtlicher Teil der Nukleoproteide mit Wasser extrahierbar ist.

Wie die folgenden Versuche zeigen, geht der Anteil an extrahierbarem Eiweißschwefel während der Keimung stark zurück. Es ist dieserhalb schon auf Seite 4 die Vermutung ausgesprochen worden, daß es sich beim extrahierbaren Eiweißschwefel um Nähreiweiß handeln könnte, d. h. um Eiweiß, das nicht konstitutiv in das Protoplasma eingebaut ist. Für das Vorkommen von extrahierbarem Eiweißschwefel in den vegetativen Teilen der Stickstoff- und Schwefelmangelpflanzen würde dies bedeuten, daß ein Teil des schwefelhaltigen Eiweißes, der allerdings im Falle der Schwefelmangelkulturen bei Mais sehr beträchtlich ist, ebenfalls nicht in das Plasmagerüst eingebaut wird.

Die Keimversuche wurden im Dunkeln bei 18—20° in destilliertem Wasser durchgeführt. Schon nach vierundzwanzig Stunden Quellung lassen sich kleine Sulfatmengen nachweisen, die sich aber quantitativ nicht erfassen lassen. Als die Keimlinge zwölf Tage alt geworden waren, wurden sie zusammen mit den Samen, deren Inhalt teilweise verbraucht worden war, bei 90° getrocknet, zerrieben und analysiert. Das Glutathion wurde an frischem Material bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse in % des Trockengewichts erhalten:

Tabelle 17.

SO_4-S.	0,103
n. e. Eiw.-S.	0,290
e. Eiw.-S.	0,042
Gl.-S.	0,050
ber. Ges.-S.	0,485
gef. Ges.-S.	0,496

Es ergibt sich demnach, daß die Maiskörner sulfat- und auch glutathionfrei sind, und sich diese beiden Schwefelverbindungen während der Keimung bilden. Demnach müssen Oxydationsvorgänge in Rechnung gestellt werden, die die Umwandlung der SH-Gruppe in die SO_4-Gruppe bewirken. Es wurde daher

versucht, diese Oxydation durch oxydative Mittel zu steigern. Es gelang aber weder mit Chinon noch mit 3%igem Wasserstoffperoxyd, das im Laufe von achtundvierzig Stunden häufig erneuert wurde, eine derartige Oxydation nachzuweisen. Auch Nightingale beobachtete an Samen der Sojabohne nach kurzer Quellung mikroskopisch-chemisch das Auftreten zuvor nicht nachweisbaren Sulfat- und auch Sulfitschwefels.

b) Versuche zum Nachweis einer enzymatischen Oxydation von Cystin.

In einem weiteren Versuch wurden angequollene Maiskörner nach dem Zerreiben mit einer abgewogenen Menge Cystin versetzt, um festzustellen, ob auf fermentativem Wege eine Oxydation durchzuführen ist. Von dem Versuchsmaterial wurde eine Hälfte unter Luftabschluß gehalten, die andere mit der Wasserstrahlpumpe gut durchlüftet. Bei den Kontrollversuchen war das Material zuvor erhitzt worden. Eine Oxydation des Cystins konnte nicht nachgewiesen werden, da der Wert der gefundenen Sulfatmenge mit dem Sulfatgehalt der Keimlinge übereinstimmte, wie sich aus Kontrollversuchen ergab. In weiteren Versuchen war zur Kontrolle die gleiche Cystinmenge ohne Keimlinge denselben Bedingungen ausgesetzt, wobei sich keine Sulfationen nachweisen ließen.

c) Versuche zum Nachweis einer enzymatischen Reduktion von Kaliumsulfat.

Auch wurde versucht, eine Sulfatreduktion auf enzymatischem Wege zu erzielen, wie dies bekanntlich bei der Nitratreduktion möglich ist. So haben Kastle und Elvove (19) mit Kartoffelreibsaft eine Reduktion von Nitrat zu Nitrit erzielt. Reibgemische von Tabakwurzeln und -blättern wurden zusammen mit 20 ccm einer 1%igen Kaliumsulfatlösung und Thymol unter Paraffinöl acht Wochen im Dunkeln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nachdem mit Phosphatpuffer ein zwischen 7 und 8 liegender p_H-Wert eingestellt war. Die Analyse ergab:

Blattbrei	0,1946 g Kaliumsulfat
Wurzelbrei	0,1850 g Kaliumsulfat
Erhitzter Blattbrei	0,1921 g Kaliumsulfat
Erhitzter Wurzelbrei	0,1992 g Kaliumsulfat

Die Versuche verliefen also wohl sämtlich negativ und lassen den Schluß zu, daß die vitale Reduktion der im Vergleich mit den Nitrationen schwer reduzierbaren Sulfationen, unbeschadet der anzunehmenden gemeinsamen Abhängigkeit der beiden Reduktionsvorgänge von der Atmungsenergie, einen besonderen Mechanismus zur Voraussetzung hat, der im postmortalen Geschehen nicht mehr arbeitsfähig ist.

Übersicht über die Ergebnisse.

Der Schwefelstoffwechsel bei Mais und Tabak ist in weitgehendem Maß von der Art der Stickstoffernährung abhängig.

Bei Nitraternährung ist der prozentuale Gehalt an Gesamtschwefel weit höher als bei Ernährung mit Ammoniumsalz. Die Ursache liegt in einem bei Tabak 8,3mal, bei Mais 4,2mal höheren Gehalt an Sulfatschwefel (bez. auf die Prozentgehalte des Trockengewichts ganzer Pflanzen), während umgekehrt der Gehalt an Eiweißschwefel in beiden Pflanzen bei Ernährung mit Ammoniumsalz höher ist. Besonders stark sind die Unterschiede im Sulfatgehalt bei den Blättern. So führen die unteren Blätter des Tabaks bei Nitraternährung ca. 20mal mehr Sulfatschwefel als bei Ammoniumernährung.

Die Unterschiede im Sulfatgehalt lassen sich damit erklären, daß die Assimilation des Schwefels mit einem Reduktionsprozeß verbunden ist und bei Gegenwart von Ammoniumstickstoff die sich auf die Atmungsenergie beziehende Konkurrenz zwischen Nitratreduktion und Sulfatreduktion fortfällt, so daß andererseits bei Nitraternährung ein Überschuß von Sulfatschwefel aufgenommen werden muß, um aus Gründen eines Reaktionsgleichgewichtes eines ausgiebige Sulfathydrierung zu erzielen. Diese Annahme wird gestützt durch die schon bekannte Tatsache, daß analog für einen optimalen Ertrag bei Ammoniumernährung nur soviel Ammoniumstickstoff zugeführt werden muß, als bei der Nitraternährung der Menge des tatsächlich reduzierten Nitrats entspricht, das von der Pflanze im Überschuß aufgenommen wird.

Der Gehalt an Glutathionschwefel zeigt sich dagegen ziemlich unabhängig von der Art der Stickstoffernährung.

Der prozentuale Anteil des gesamten Sulfhydrilschwefels (Eiweiß- plus Glutathionschwefel) am Gesamtschwefel ist demnach bei Ammonium- und Nitraternährung stark verschieden und zeigt dabei bei Mais und Tabak sowohl bei der Gesamtanalyse als auch innerhalb der einzelnen Organfraktionen weitgehende Übereinstimmung.

Stickstoffmangelpflanzen zeigen im Schwefelstoffwechsel den Typus der Ammoniumpflanzen, was sich ebenfalls mit der Annahme einer in diesem Falle fehlenden Konkurrenz von Nitrat- und Sulfatreduktion gut vereinen läßt.

Bei Schwefelmangelpflanzen beherrscht die Tendenz zum Eiweißaufbau den gesamten Schwefelstoffwechsel, da Sulfat- und Glutathionschwefel nur in Spuren vorhanden sind.

Bei Tabak hat Stickstoffmangel, bei Mais und Tabak Schwefelmangel eine Änderung in den Eiweißeigenschaften zur Folge, indem ein bestimmter Teil oder nahezu das gesamte schwefelhaltige Eiweiß mit Wasser extrahierbar wird. Sulfatzufuhr zu Schwefelmangelpflanzen hat rasche Verschiebung zwischen den beiden Eiweißfraktionen in Richtung auf das normale Verhalten zur Folge.

Schwefelmangelpflanzen zeigen eine wesentliche, jedoch geringere Anreicherung an Kohlehydraten als Nitratmangelpflanzen, was mit der im Vergleich zum Stickstoffbedarf geringeren Nötigung zur Schwefelaufnahme zusammenhängen wird.

Im ruhenden Maiskorn konnte nur Eiweißschwefel quantitativ erfaßt werden; jedoch läßt sich schon nach kurzer Quellung auch Sulfatschwefel quantitativ ermitteln. Über 50% des Eiweißschwefels im ruhenden Korn läßt sich mit Wasser extrahieren. Bei der Keimung nimmt jedoch der mit Wasser extrahierbare Eiweißschwefel rasch ab. Dies läßt die Annahme zu, daß diese Schwefelfraktion eine Eiweißart anzeigt, die zur Ernährung dient und daß andererseits die nur bei Stickstoff- und Schwefelmangel in greifbarer Weise auftretenden Mengen des mit Wasser extrahierbaren Eiweißschwefels auch in den vegetativen Teilen eine Eiweißart darstellen, die nicht konstitutiv in das Plasma eingebaut worden ist oder zum mindesten locker sitzt.

Versuche, mittels Organbrei in vitro Sulfat zu reduzieren und Cystinschwefel zu oxydieren, zeitigten kein Ergebnis.

In weiteren Untersuchungen wäre unter Berücksichtigung der p_H-Bedingungen festzustellen, ob die hier dargestellten Befunde praktische Folgen für die Düngung ergeben. Ebenso ergeben sich neue Aufgaben für die Chemie des Pflanzeneiweißes.

Die Untersuchung wurde auf Anregung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Kurt Noack, mit dankenswerter Unterstützung seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt.

Literatur.

1. Warburg, O.: Katalytische Wirkungen der lebenden Substanz, 376, Berlin 1928. — 2. Nightingale, G. T., und Mitarbeiter: Plant Physiology, **7**, 565 (1932). — 3. Ruhland, W., und Wetzel, K.: Planta, **1**, 558 (1926). — 4. Mewius, W., und Engel, H.: Ebda., **9**, 1 (1929). — 5. Kiesel, A.: Ztschr. f. physiol. Chem., **226**, 73 (1934). — 6. Pauli, W. und Valkó, E.: Kolloidchemie der Eiweißkörper, Dresden u. Leipzig 1933, 101ff. — 7. Frear, D. E.: Journ. biol. Chem., **86**, 285 (1930). — 8. Ascodi, Z.: Biochem. Ztschr., **212**, 102 (1929). — 9. Kühnau, J.: Biochem. Ztschr., **230**, 353 (1931). — 10. Binet, L., et Magrou, J.: La Presse Medicale, **43**, Mai 1932. — 11. Gaskell, H.: Journal of Physiology, **36**, 143 (1907). — 12. Pirschle, K.: Planta, **14**, 583 (1931). — 13. Tiedjens, V. A.: Plant Physiol., **9**, 31 (1934). — 14. Meldrum, N. U., und Dixon, M.: Biochem. Journ., **24**, 472 (1930). — 15. Sullivant, M.: Public. Health. Rept., **46**, 390 (1930). — 16. Feigel, H.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 286, Leipzig 1931. — 17. Binet, L., et Magrou, J.: La Presse Medicale, **43**, Mai 1932. — 18. Kiesel, A., und Mitarbeiter: Ztschr. f. physiol. Chemie, **229**, 160 (1934). — 19. Kastle und Elvove: Amer. chem. Journ., **31**, 606 (1904).

Lebenslauf!

Ich, Ernst Otto August Heiserich, wurde am 29. Oktober 1908 als Sohn des Eisenbahnsekretärs Otto Heiserich und seiner Ehefrau Minna geborene Felie zu Magdeburg geboren.

Von Ostern 1915 bis Ostern 1918 besuchte ich die zweite Bürger-Knabenschule zu Magdeburg und wurde im Anschluß daran in die Guericke-Oberrealschule zu Magdeburg aufgenommen. In dieser Anstalt blieb ich bis zu meiner Reifeprüfung, die ich am 3. März 1927 ablegte.

Am 1. April 1927 trat ich in die „Alte Apotheke" in Magdeburg-Sudenburg als Praktikant ein. Nach zweijähriger Ausbildung in dieser Apotheke bestand ich am 21. März meine Vorprüfung. Ich arbeitete dann noch ein weiteres Jahr in der „Adler-Apotheke" zu Burg bei Magdeburg und bezog im Sommer-Semester 1930 die Universität Berlin, um Pharmazie und Chemie zu studieren. Am 26. April 1932 bestand ich mein Staatsexamen als Apotheker an der gleichen Universität.

Von April 1932 bis Februar 1934 arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Professor Noack im pflanzenphysiologischen Institut der Universität Berlin an einer Arbeit über den Schwefelstoffwechsel bei Mais und Tabak. Am 22. Februar 1934 bestand ich die mündliche Doktor-Prüfung.

Berlin, 9. Januar 1935.

Ernst Heiserich.